

ヒ素汚染土壌の特性と洗浄および安定化処理に関する検討

(株)鴻池組技術研究所
同 上

正会員 ○大山 将
正会員 小山 孝

1. はじめに

重金属等に汚染された土壌において、汚染物質をできるだけ分離・除去して環境リスクを軽減させる「浄化」技術の実用化に向けて研究が進められている。我々は重金属等の中で鉛に次いで基準超過事例が多いヒ素に着目し¹⁾、土壌への吸着形態の解明および各種薬剤によって土壌中のヒ素を化学的に抽出する方法について研究を進めてきた^{2) 3)}。本報告ではヒ素汚染土壌(実汚染土)に対して逐次抽出法(Sequential Extraction)による分画(Fractionation)を行い、ヒ素の吸着形態について検討した。続いて各種薬剤による洗浄処理を実施し、吸着形態と洗浄効果の関係について考察した。また、洗浄薬剤としてシュウ酸を用いた際の洗浄条件の検討、および洗浄後に土壌中に残留するヒ素に対する安定化処理に関する実験結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 ヒ素汚染土 実汚染サイトで採取したヒ素汚染土を 60℃の乾燥炉で乾燥させた後に 2mm ふるいを通過したものを試料とした(表-1)。溶出量は環境庁告示第 46 号に掲げる方法で、含有量は底質調査法に掲げる方法に従い前処理を行い、水素化物発生 ICP 発光分析法で測定した。

2.2 逐次抽出法²⁾ 土壌やスラッジ、堆積物中の金属を吸着形態別に分画する方法の一つに逐次抽出法がある。水溶液中でオキソ酸陰イオンを形成するリン(P)とヒ素(As)は化学特性が類似しているため⁴⁾、ヒ素に関する逐次抽出法は無機リン酸に対する手法が用いられる事例が多い^{5) 6)}。これらの方法により、土壌中のヒ素の存在形態として、土粒子との相互作用がゆるいもの、土壌成分である

カルシウム、アルミニウム、鉄の酸化物、水和酸化物に吸着されたもの、ケイ酸塩骨格に取り込まれたものが知られている⁶⁾。今回は 2 種類の無機リン酸分画手法^{4) 7)}を参考に、表-2 に示す手順で実験を行った。各々の形態のヒ素分

析は、前処理後に水素化物発生 ICP 発光分析法で測定した。

2.3 洗浄処理 ヒ素汚染土壌 1g を容量 38mL の遠沈管に採取し、1M の濃度に調整した薬剤を 25mL 加えて 1 時間振とうした。使用した薬剤は塩酸、硫酸、リン酸、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、シュウ酸、クエン酸、クエン酸ナトリウム、酒石酸、酢酸である。遠心分離後の上澄み液を水素化物発生 ICP 発光分析法で測定して洗浄ヒ素(As extracted)とした。残渣については、逐次抽出法による分画を行い、各種薬剤による洗浄効果の相違を検討した。

2.4 シュウ酸洗浄処理 ヒ素汚染土壌 1g を容量 38mL の遠沈管に分取し、濃度 10, 25, 50, 100m M および 1M に調整したシュウ酸溶液を 25mL 加えて 1 時間振とうした。遠心分離後の上澄み液および残渣のヒ素含有量を水素化物発生 ICP 発光分析法で測定し、それぞれ洗浄ヒ素(As extracted)および残留ヒ素(As retained)とした。

2.5 安定化処理 ヒ素汚染土 3g を容量 38mL の遠沈管に分取し、濃度 100mM のシュウ酸溶液を 15mL 加えて 1 時間振とうした。遠心分離後の残渣に中和処理として濃度 100mM の NaOH 水溶液を、すすぎ処理として蒸留水をそれぞれ 15m L 加えて 10 分振とうした後に遠心分離する操作を実施した。処理後の残渣に工業用の水酸化セリウム、塩化希土溶液(塩化セリウムと塩化ランタンが主成分)、ポリ硫酸第二鉄溶液および硫酸バンド溶液を添加して、洗浄後に土壌中に残留するヒ素の安定化処理とした。水酸化セリウム懸濁液および塩化希土溶液は濃度 100mM に、ポリ硫酸第二鉄溶液、硫酸バンド水溶液およびポリ硫酸第二鉄と硫酸バンドの混合液は濃度 2%に調整して土壌乾燥重量に対して 5, 10%添加した。その際、添加後の土壌の pH が中性域となるように NaOH 水溶液を用いて pH を適宜調節した。処理直後に溶出試験を行い、安定化効果について検討した。

表-1 ヒ素汚染土壌の特性

土粒子の密度	2.648
含水比 (%)	0.35
強熱減量 (%)	2.49
土質性状(見かけ)	砂
ヒ素含有量 (mg/kg)	437
ヒ素溶出濃度 (mg/L)	2.91
pH	8.22
導電率 (S/mm)	8.78
ORP (mV)	57

表-2 ヒ素汚染土に対する逐次抽出法の手順

① 水溶性・置換型ヒ素 (Ws-As)	ヒ素汚染土壌 1g を容量 38mL の遠沈管に採取し、1M 塩化アンモニウム水溶液を 25mL 加えて 30 分振とう後、遠心分離。
② カルシウム吸着型ヒ素 (Ca-As)	①の残渣に 2.5%酢酸を 25mL 加えて 2 時間振とう後、遠心分離。残渣は 1M 塩化アンモニウム水溶液 10mL で 2 回洗浄。
③ アルミニウム吸着型ヒ素 (Al-As)	②の残渣に pH を 8.2 に調整した 0.5M ふっ化アンモニウム水溶液を 25mL 加えて 30 分振とう後、遠心分離。残渣は飽和塩化ナトリウム水溶液 10mL で 2 回洗浄。
④ 鉄吸着型ヒ素 (Fe-As)	③の残渣に 1M 水酸化ナトリウム水溶液を 25mL 加えて 17 時間振とう後、遠心分離。残渣は飽和塩化ナトリウム水溶液 10mL で 2 回洗浄。
⑤ 還元抽出型ヒ素 (Reductant-As)	④の残渣に 0.3M クエン酸ナトリウム水溶液を 20mL、1M 炭酸水素ナトリウム水溶液を 2.5mL 加え、85℃で温浴。粉末のハイドラライト 1g を加えて素早く振とうし、続けて 15 分間温浴させた後、遠心分離。残渣は飽和塩化ナトリウム水溶液 10mL で 2 回洗浄。
⑥ 残留態ヒ素 (Residue-As)	⑤の残渣を硝酸・硫酸・過塩素酸による湿式分解。

キーワード:ヒ素汚染土壌, 分画, 洗浄処理, 化学抽出, 安定化処理

連絡先: (株)鴻池組技術研究所(大阪) 〒554-0002 大阪市此花区伝法 4-3-55 Tel.06-6461-0262 Fax.06-6468-3659

3. 実験・検討結果

3. 1 ヒ素汚染土壌の吸着形態および洗浄処理結果 図-1 によると、洗浄前のヒ素汚染土壌には環境水に対して容易に溶出するヒ素 (Ws-As) が 20.4%を占めているが、含有ヒ素の大部分が土壌中のカルシウム、アルミニウム、鉄の酸化物、水和酸化物に吸着・結合していると考えられるカルシウム吸着型ヒ素 (Ca-As)、アルミニウム吸着型ヒ素 (Al-As) および鉄吸着型ヒ素 (Fe-As) であった。各種薬剤による洗浄処理を効果的に行うためには、これらのヒ素を抽出除去して、ヒ素の含有量を大幅に減少させることが可能な薬剤を選定する必要がある。

各種薬剤による洗浄処理の結果、無機酸である塩酸、硫酸、リン酸および有機酸であるシュウ酸がいずれも 70%以上の除去率を示した。アルカリである水酸化ナトリウムは除去率が 61.1%であった。アルカリは酸と比較して処理設備等の面から使用しやすい利点がある。リン酸塩であるリン酸ナトリウム、リン酸カリウムは 52~54%の除去率であった。リン酸塩は pH が 4.3~5.4 と比較的穏やかな条件で処理ができ、土壌の主要成分であるアルミニウム、鉄、マグネシウムおよびカルシウムの溶出が少なく、土壌の損傷を軽減できる⁸⁾。洗浄処理した残渣に対して逐次抽出法による分画を行った結果、洗浄効果の高かった硫酸、リン酸、シュウ酸は Ws-As, Ca-As, Al-As および Reductant-As の大部分と Fe-As の約 50%以上を除去している。含有ヒ素の大部分を占める Ca-As, Al-As および Fe-As を効果的に抽出できる薬剤を用いて洗浄(抽出)処理することでヒ素含有量を大幅に低減させ、環境リスクを軽減させることが可能である。

3. 2 シュウ酸溶液の濃度と洗浄効果 洗浄効果の高かったシュウ酸に関して、濃度を変化させて洗浄処理した結果を図-2 に示す。濃度を低下させてもヒ素に対する抽出率は高く、濃度が 10mM のケースでも 65.4%の除去率が得られた。洗浄液としてシュウ酸を用いれば、濃度が低い場合でもヒ素を効果的に抽出することが可能であると判断できる。

3. 4 洗浄後の安定化処理

洗浄処理によってヒ素汚染土壌から含有するヒ素の大部分除去しても、処理後になお残留するヒ素によって土壌環境基準を満足することは難しいことが指摘されている⁹⁾。特に各種薬剤による洗浄処理では、含有ヒ素を非常に溶出しやすくさせているため、適切な処理を行わないと逆に溶出量の増大を招く恐れもある。そこで、シュウ酸洗浄処理した後の残渣に対して各種薬剤で安定化処理を行った。その結果を表-3 に示す。シュウ酸洗浄処理した後の残渣は、ヒ素溶出量が 0.46mg/L と土壌環境基準を上回った。これは残留するヒ素が吸着・結合できるカルシウム塩、アルミニウムおよび鉄水和酸化物がシュウ酸による洗浄で減少したのが一因と考えられた。この残渣に対して、ヒ素と錯体を形成すると考えられる希土類化合物¹⁰⁾として水酸化セリウムおよび塩化希土溶液を、鉄化合物としてポリ硫酸第二鉄を、アルミニウム化合物として硫酸バンドを添加して安定化処理とした。その結果、全ての安定化処理で効果が認められ、塩化希土溶液とポリ硫酸第二鉄を用いた場合は添加量 5%で土壌環境基準を満足し、高い安定化効果を発揮した。

4. まとめ 逐次抽出法により、ヒ素汚染土壌に含有するヒ素の大部分はカルシウム吸着型ヒ素 (Ca-As)、アルミニウム吸着型ヒ素 (Al-As) および鉄吸着型ヒ素 (Fe-As) であり、このフラクションを効果的に抽出できる薬剤を用いて洗浄(抽出)処理することでヒ素含有量を大幅に低減させ、環境リスクを軽減させることが可能である。シュウ酸を用いた洗浄処理および洗浄後に残留するヒ素の安定化処理に関する検討の結果、洗浄薬剤としてシュウ酸を用いることで対象土壌によっては低濃度から高い効果を発揮すること、また希土類元素や鉄化合物を用いて安定化処理することで、洗浄処理後の土壌が環境基準を満足することが確認できた。

【参考文献】 1)環境庁水質保全局:平成 10 年度土壌汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査結果の概要, 2000. 2)大山ほか, 第 4 回環境地盤工学シンポジウム投稿中, 2001. 3)大山ほか, 第 36 回地盤工学研究発表会投稿中, 2001. 4)D. L. Sparks et al. (ed):Method of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, 1996. 5)渡辺ほか:水処理技術, Vol.25, pp.181-187, 1984. 6)S. A. Wassay et al., J. Soil Contamination, Vol.9, pp.51-64, 2000. 7)土壌養分測定委員会:土壌養分分析法, 養賢堂, pp.235-239, 1970. 8)M. G. M. Alam et al., Chemosphere, 印刷中. 9)徳永・白田, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会第七回講演集, pp.71-74, 2000. 10)徳永・白田・Wasay, 物質工学工業技術研究所報告, Vol.7, No.6, pp.291-334, 1999.

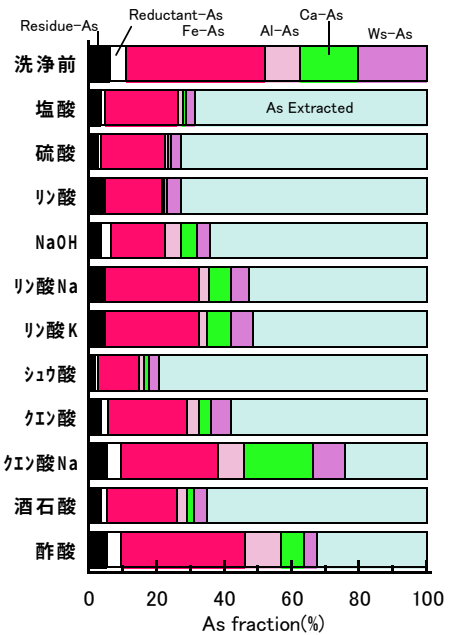


図-1 洗浄処理前後の吸着形態

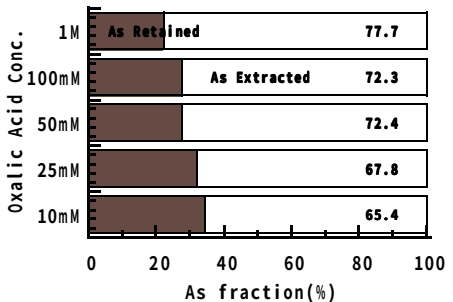


図-2 シュウ酸濃度と洗浄効果

表-3 洗浄後の安定化処理

シュウ酸による洗浄処理		
ヒ素除去量	mg/kg	323.9
抽出率	%	74.1
洗浄後溶出量	mg/L	0.46
安定化処理後の溶出試験 (mg/L)		
安定化剤	5%	10%
水酸化セリウム	0.085	0.079
塩化希土	<0.01	<0.01
ポリ硫酸第二鉄	<0.01	<0.01
硫酸バンド	0.067	0.058
ポリ硫酸第二鉄 + 硫酸バンド	0.043	<0.01